

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

02564491 **Image available**

SEMICONDUCTOR LASER

Pub. No.: 63-181391 [JP 63181391 A]

Published: July 26, 1988 (19880726)

Inventor: KUWAMURA YUJI

Applicant: NEC CORP [000423] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application No.: 62-013006 [JP 8713006]

Filed: January 21, 1987 (19870121)

INTL CLASS: International Class: 4 J H01S-003/18

JAPIO Class: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO Keyword: R002 (LASERS); R095 (ELECTRONIC MATERIALS -- Semiconductor Mixed Crystals)

Journal: Section: E, Section No. 688, Vol. 12, No. 457, Pg. 29, November 30, 1988 (19881130)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a semiconductor laser having excellent high-speed modulation characteristics and a narrow oscillation spectral line width by a method wherein a superlattice structure subjected to modulation doping is adopted as a structure of an active layer and a high-resistance layer is used as a current constricting structure.

CONSTITUTION: A high-resistance InP clad layer 2, a superlattice structure active layer 3 subjected to modulation doping formed by growing alternately a p-type or n-type InP barrier layer and a non-doped InGaAs well layer, a high-resistance InP clad layer 6 and a p-type InGaAsP ohmic layer 7 are grown by crystallization in order on a high-resistance InP substrate 1 and part 12 of the ohmic layer 7 is etched away. Then, after an Si nitride film 13 is grown, part 14 thereof is etched away and thereafter, a semiconductor crystal region 15 including at least the superlattice structure active layer is etched away using the film 13 as a mask, an n-type InP layer 8 is selectively grown using the film 13 as a mask and the film 13 is removed. Then, an SiO(sub 2) film 16 is grown, part 17 of the film 16 is removed, Zn is diffused up to a region 9 including at least the active layer 3 using the film 16 as a mask and a p side electrode 11 and an n side electrode 10 are formed.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-181391

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月8日

C 10 C 3/02
3/106683-4H
6683-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 光学的異方性炭素質ピッチの製造法

⑯ 特 願 昭61-203967

⑰ 出 願 昭55(1980)11月19日

⑱ 特 願 昭55-162972の分割

⑲ 発 明 者 泉 孝 幸 埼玉県入間郡大井町大字亀久保字立埴1906-7番地

⑲ 発 明 者 内 藤 勉 埼玉県入間郡鶴ヶ島町大字脚折字八幡591-4番地

⑲ 発 明 者 中 村 知 雄 坂戸市伊豆ノ山町17-31

⑳ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 倉 橋 暎

明 細 書

1. 発明の名称

光学的異方性炭素質ピッチの製造法

2. 特許請求の範囲

1) ピッチ製造用原料を熱分解重縮合することにより部分的に光学的異方性相を生成させ、当該光学的異方性相を分子量を増大させることの少ない温度で沈積して分離した後、これを熱処理することを特徴とする約90%以上の光学的異方性相を含有する光学的異方性炭素質ピッチの製造法。

2) ピッチ製造用原料として重質炭化水素油、タール又はピッチを使用する特許請求の範囲第1項記載の光学的異方性炭素質ピッチの製造法。

3) ピッチ製造用原料を約380℃以上の温度で熱分解重縮合に供し、重縮合物中の光学的異方性相が約20%～約80%生成したとき当該重縮合物を約400℃以下に保持しつつ下層を分離し、分離された下層をさらに約380℃以上で熱処理

し、約90%以上の光学的異方性相を含有する特許請求の範囲第1項記載の光学的異方性炭素質ピッチの製造法。

4) 熱分解重縮合を約400℃～約440℃で行なう特許請求の範囲第3項記載の光学的異方性炭素質ピッチの製造法。

5) 約400℃以下に保持しつつ分離した下層の光学的異方性相の含有量が約70%～約90%である特許請求の範囲第3項記載の光学的異方性炭素質ピッチの製造法。

6) 熱処理を約390℃～約440℃で行なう特許請求の範囲第3項記載の光学的異方性炭素質ピッチの製造法。

明細書の浄書(内容に変更なし) 3頁〜4頁

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高強度および高弾性率を有する炭素繊維およびその他の炭素材料を含む炭素材を製造するために適した光学的異方性炭素質ピッチを製造する方法に関するものである。

今後の省エネルギー、省資源時代に航空機、自動車その他に必要な軽量かつ高強度、高弾性の複合材料の素材を構成する低コストの高性能炭素繊維か、または、加圧成形して種々の用途に使用される高強度、高密度の成形炭素材料が強く要望されている。

従来高性能炭素繊維の製造のために適した光学的異方性ピッチの組成および構造について十分な開示はなく、炭素質ピッチ物質の物性とその組成および粗略の構造との関係については、従来、不明瞭であつてこれを工業的規模で安定に制御して得られる技術は未だ完成されていない。

従来、開示されている光学的異方性ピッチ例えば、特開昭49-19127号、特開昭50-89635号公報に記載されている光学的異方性ピ

クリセン、フェナンスレン、テトラベンゾフェナジン等の高価な純物質の熱重合で製造されたものであり、構造分子量が比較的整ったピッチであつて、一般的な混合原料で製造した場合は軟化点が非常に高い。一方、特公昭53-7533号公報に記載されている炭素繊維製造用原料としてのピッチは、軟化点紡糸温度が低く、紡糸は容易であるが、光学的異方性相の含有率が開示されていない。また、原料炭化水素を塩化アルミニウム等のルイス酸触媒を使用して重合しており、ピッチの組成と構造は特殊であり、そのピッチから製造された炭素繊維の強度および弾性率は小さい。また、触媒の完全な除去も困難であるという問題も包含されている。

更に、特開昭54-55625号公報で開示されているピッチ物質は、実質上100%の光学的異方性相から成る均質ピッチであるが、分子量分布がかなり狭く、後で更に詳しく説明されるが本発明の光学的異方性ピッチの重要な組成成分であるn-ヘプタン可溶成分(以下「O成分」という)

ッチは、光学的異方性相部分が、ほぼ、キノリン不溶分(またはピリジン不溶分)に相当し、光学的異方性相部分を100%に近づけると、軟化点が著しく上昇し、紡糸温度が400℃の近傍またはそれ以上となり、紡糸時にピッチの分解ガスの発生及び重合が惹起することから、従来炭素繊維紡糸法は、光学的異方性相部分の含有量を90%以下、好ましくは、50%~65%に抑えて紡糸温度を熱分解及び熱重合が顕著に生じない温度に抑える方法を採用している。

しかしながら、このようなピッチ組成物は、光学的異方性相と相当量の光学的等方性相の混合物であるため不均質なピッチであり、紡糸時に糸切れが多いこと、繊維の太さが不均一になること、または繊維の強度が低いという難点を包蔵するものである。

また、特公昭49-8634号公報で開示されているピッチ物質は、光学的異方性相が実質的に100%のようにも見受けられるが、ピッチ分子の化学構造を特定化した特殊のピッチであつて、

と、n-ヘプタン不溶且つベンゼン可溶の成分(以下「A成分」という)の含有量が少なく、更に他の残余のベンゼン不溶成分中のキノリン可溶成分(以下「B成分」という。)及びキノリン不溶成分(以下「C成分」という)の含有量が比較的多いため、その総合的な結果として該従来のピッチ物質の軟化点は、約330℃以上であり、紡糸温度は、380℃~400℃以上に達することになり、この温度範囲では、工業的に安定してピッチを紡糸することは依然困難を伴うものである。

以上述べた如く、従来知られている光学的異方性相が100%に近い均質な光学的異方性ピッチは、いずれも軟化点が高く、安定した紡糸が困難であり、一方、軟化点の低いピッチは、特殊な出発原料から製造した特殊な組成構造を有するもの以外は、不均質であり、同様に紡糸が困難であつて、この結果、品質の優れた炭素繊維を製造することは難事である。

また、従来、一般に、光学的異方性ピッチを認

分的な化学構造または平均分子量またはキノリン不溶分（もしくはピリジン不溶分）含有量で規定しているが、これらの規定の方法では、高性能炭素繊維その他の炭素材料を製造するために適した均質かつ低軟化点の光学的異方性ピッチ組成物を特定することができず、適確ではない。すなわち、光学的異方性ピッチと呼ばれる組成物は、極めて多種で複雑な広範囲の化学構造、分子量の化合物の混合物であり、単純に一部分の、または全体の平均的な化学構造の特徴のみで規定できるものではなく、また数百から数万、場合によつてはコークスに近い分子量まで含むような幅広い分子量の組成物を平均分子量で規定してもピッチの品質を適確に特定することができない。

本発明者らは、高性能炭素繊維を製造するために適した光学的異方性ピッチ組成物について種々検討したところ、光学的異方性ピッチは、縮合多環芳香族の積層構造の発達した分子配向性の良いピッチであるが、実際には種々のものが混在し、そのうち、軟化点が低く、均質な炭素繊維の製造

に適したものは特定の化学構造と組成を有すること、すなわち、光学的異方性ピッチにおいて、前記したO成分即ちn-ヘプタン可溶成分、及びA成分即ちn-ヘプタン不溶且つベンゼン可溶の成分の組成、構造、分子量が極めて重要であることを見出したのである。更に詳しく言えばO成分及びA成分を特定量含有するピッチ組成物が完全な光学的異方性ピッチとして存在し得ることおよびその構成バランスを適切に調整することが高性能炭素材料を実用的に製造するための光学的異方性ピッチ組成物の必須の条件であることを見出した。

更に又ピッチ組成物中の前記O成分及びA成分以外の残余のベンゼン不溶成分であるキノリン可溶成分（以下「B成分」という）と、キノリン不溶成分（以下「C成分」という）を特定することにより、更に優れた高性能炭素材料を製造するための光学的異方性ピッチが提供されることが分つた。

本発明の主たる目的は、約90%以上の光学的

異方性相を含有し、高強度、高弾性率の炭素材、特に、炭素繊維を製造するのに適した光学的異方性相ピッチであつて、かつ、低軟化点を有する光学的異方性炭素質ピッチを効率よく製造する方法を提供することである。

本発明の他の目的は、特に上述した如き特定の組成、構造及び分子量を持つたO成分、A成分、B成分及びC成分から成る高強度、高弾性率の炭素材の製造に適した光学的異方性炭素質ピッチの製造法を提供することである。

上記本発明の諸目的は本発明に係る光学的異方性炭素質ピッチの製造法にて達成される。要約すれば、本発明は、ピッチ製造用原料を熱分解重縮合することにより部分的に光学的異方性相を生成させ、当該光学的異方性相を分子量を増大させることの少ない温度で沈積して分離した後、これを熱処理することを特徴とする約90%以上の光学的異方性相を含有する光学的異方性炭素質ピッチの製造法である。

本発明について以下に更に詳しく説明する。

すなわち、本発明によれば、限定されるものではないが特に必須成分としてO成分を約2重量%～約20重量%およびA成分を約15重量%～約45重量%含有し、残余の成分はベンゼン不溶分であり、光学的異方性相の体積含有率が約90%以上であり、約320℃以下の軟化点を有することを特徴とする上述の如き炭素材料、特に炭素繊維の製造用炭素質ピッチを好適に製造し得る。

本発明者らの知見によると、従来技術により製造せられた光学的異方性ピッチにおいてはキノリン不溶成分（又はピリジン不溶成分）のみが主要成分であるか、又はベンゼン不溶分（B成分及びC成分）までが特に重要な成分であつて、O成分、A成分の含有量が少ないために、又はそれらの特性が不適正なために妥当でなく、更に究明した結果前述の如く或る特性のO成分及びA成分が特定量存在することが当該ピッチ組成にとつて不可欠であることが明らかとなつた。

本発明は、種々の光学的異方性ピッチを調製し、溶剤分離によりこれら炭素質ピッチよりO成

分およびA成分を分別し、各成分の個々の特性および当該特性を有する各成分の含有量とピッチ全体の物性、均質性、配向性等との関係について詳しく検討した結果に基づき完成したものであり、これは、各成分が従来技術では認められたかつた範囲の特定量含有され、かつ、各成分が特定の性状を有するものであることが重要であることを見出したことに基因するものである。すなわち、高性能炭素繊維の製造に必要な高配向性、均質性および低軟化点を有し、低温で安定した溶融紡糸の可能な光学的異方性ピッチの構成成分の性状としてはC/H原子比、f a、数平均分子量、最高分子量（低分子量側から99%積算した点の分子量）および最低分子量（高分子量側から99%積算した点の分子量）が以下に述べる如き範囲に特定されたものである。

O成分は、一般的には広範囲の特性のものがあるが、本発明においては、約1.3以上のC/H原子比、約0.80以上のf aおよび約1,000以下の数平均分子量および約150以上の最小

り大きい場合は、ピッチは全体として等方性の部分をかなり含有する不均質のものとなりやすく、また、平均分子量が700より大きいか、または含有率が前述の範囲よりも小さい場合は、低軟化点のピッチを得ることができない。また、A成分のC/H原子比またはf aが前述の範囲より小さい場合、数平均分子量が前述の範囲より小さいか、または含有量が前述範囲を越える場合には、ピッチ全体は、等方性と異方性部分の混合した不均質なピッチとなつてしまうことが多い。また数平均分子量又は最高分子量が上述の範囲よりも大きい場合、又はA成分の構成比率が上述の範囲よりも小さい場合は、ピッチは均質な光学異方性であるが低軟化点とはならない。

本発明者が更に検討したところ、前記O成分及びA成分は光学的異方性ピッチ中において積層構造中に取り込まれ、溶媒的または可塑剤的な作用をし、正にピッチの溶融性、流動性に関与し、それ自体単独では積層構造を発現しにくく光学的異方性を示さない成分であるが、更に残余成分であ

り分子量を有するものであり、好ましいC/H原子比は、約1.3～1.6、f aは、約0.80～約0.95であり、数平均分子量は、約250～約700、最小分子量は約150以上である。

また、A成分は、一般的には広範囲の特性のものがあるが、本発明においては約1.4以上のC/H原子比、約0.80以上のf a、約2,000以下の数平均分子量および約10,000以下の最高分子量を有するものであり、好ましいC/H原子比は約1.4～約1.7、f aは約0.80～約0.95、数平均分子量は約400～約1,000、最高分子量は約5,000以下である。さらに、各成分の、好適な含有量は、O成分について約2重量%～約20重量%であり、A成分について約15重量%～約45重量%である。さらに最適範囲については、O成分は、約5重量%～約15重量%であり、A成分は、約15重量%～約35重量%である。

すなわち、O成分のC/H原子比及びf aが前述の範囲より小さい場合と含有率が前述の範囲よ

りそれ自体単独では溶融せず積層容易な成分であるベンゼン不溶のB成分及びC成分を前記O成分及びA成分に対しその構成成分が特定の範囲内の構成比率でバランスよく含有され、さらに、各構成成分の化学構造特性分子量が特定の範囲内に存在するならば一層、優れた均質で低軟化点の高性能炭素繊維を製造するために必要な光学的異方性ピッチが得られることも見出した。

すなわち、O成分を約2重量%～約20重量%およびA成分を約15重量%～約45重量%を含有し、さらに、B成分（ベンゼン不溶キノリン可溶成分）を約5重量%～約40重量%およびC成分（ベンゼン不溶キノリン不溶成分）を約20重量%～約70重量%含有し、その光学的異方性相の含有率が体積で約90%以上であり、軟化点が約320℃以下の光学的異方性炭素質ピッチは、後述の如き一層安定した高性能の炭素繊維を提供することができる。

上記B成分及びC成分に関して、高性能炭素繊維の製造に必要な高配向性、均質性および低軟化

点を有し、低温で安定した溶融紡糸の可能な光学的異方性ピッチの構成成分の好ましい性状としてはC/H原子比、f a、数平均分子量、最高分子量（低分子量側から99%積算した点の分子量）が以下に述べる如き範囲に特定されたものである。

すなわち、B成分（ベンゼン不溶、キノリン可溶分）は、一般には非常に広範囲の特性のものがあるが、好ましい性状としては、約1.5以上のC/H原子比、約0.80以上のf a、約2,000以下の数平均分子量および約10,000以下の最高分子量を有するものであり、好ましいC/H原子比は約1.5～約1.9、f aは約0.80～約0.95および数平均分子量は、約800～約2,000であり、C成分（ベンゼン不溶キノリン不溶分）は、これも一般的には非常に広範囲の特性のものがあるが好ましい性状としては、約2.3以下のC/H原子比、約0.85以上のf a、約3,000以下の推定数平均分子量および30,000以下の最高分子量を有するも

のであり、好ましいC/H原子比は、約1.8～約2.3であり、f aは、約0.85～約0.95であり、数平均分子量は約1,500～約3,000のものである。

両成分の含有量については、B成分は約5重量%～約55重量%であり、好ましい含有量は、約5重量%～約40重量%である。C成分の含有量は、約20重量%～約70重量%であり、好ましい含有量は、約25重量%～約65重量%である。

高性能の炭素繊維を提供する好ましい光学的異方性炭素質ピッチの態様は、前述の如く、炭素質ピッチの構成成分たる4成分が特定の特性値を有し、特定の組成比で含有することである。以下、本発明に従った製造方法にて極めて好適に製造される上記光学的異方性炭素質ピッチを便宜上まとめて説明する。

本明細書で使用される「光学的異方性相」という語句の意味は、必ずしも学界または種々の技術文献において統一して用いられているとは言い難

いので、本明細書では、「光学的異方性相」とは、ピッチ構成成分の一つであり、常温近くで固化したピッチ塊の断面を研磨し、反射型偏光顕微鏡で直交ニコル下で観察したとき、試料または直交ニコルを回転して光輝が認められるすなわち光学的異方性である部分を意味し、光輝が認められない、すなわち光学的等方性相である部分は光学的等方性と呼ぶ。

光学的異方性相は、光学的等方性相に比べて多環芳香族の縮合環の平面性がより発達した化学構造の分子が主成分で、平面を積層したかたちで聚集、会合しており、溶融温度では一種の液晶状態であると考えられる。従つてこれを細い口金から押し出して紡糸するときは分子の平面が繊維軸の方向に平行に近い配列をするために、この光学的異方性ピッチから作つた炭素繊維は高弾性を示すことになる。又光学的異方性相の定量は偏光顕微鏡直交ニコル下で観察、写真撮影して光学的異方性部分の占める面積率を測定して行うので、これは実質的に体積%を表わす。

ピッチの均質性に関して、本発明に従つて製造したピッチでは上述の光学的異方性相の測定結果が90～100体積%の間にあり、反射型顕微鏡観察でピッチ断面に固形粒子（粒径1μ以上）を実質上検出せず、溶融紡糸温度で揮発物による発泡が実質上ないものが、実際の溶融紡糸において良好な均質性を示すのでこのようなものを実質上均質な光学的異方性ピッチと呼ぶ。

光学的等方性相を10%以上含有する実質的に不均質な光学的異方性ピッチの場合、高粘度の光学的異方性相と低粘度の光学的等方性相との明らかな二層の混合物であるため粘度の著しく異なるピッチ混合物を紡糸することになり、糸切れ頻度が多く、高速紡糸がし難く、十分細い繊維太さのものが得られず、また、繊維太さにもバラツキがあり、結果として高性能の炭素繊維が得られない。又溶融紡糸のとき、ピッチ中に不融性の固体微粒子や低分子量の揮発性物質を含有すると、紡糸性が阻害されることはいうまでもなく、紡糸したピッチ繊維に気泡や固形異物を含有し欠陥の原

因となる。

本発明でいう、ピッチの軟化点とは、ピッチが固体から液体の間を転移する温度をいうが、差動走査型熱量計を用いてピッチの融解又は凝固する潜熱の吸放出のピーク温度で測定する。この温度はピッチ試料について他のリングアンドボール法、微量融点法などで測定したものと±10℃の範囲で一致する。本発明でいう低軟化点とは、230～320℃の範囲の軟化点を意味する。軟化点はピッチの溶融紡糸温度と密接な関係があり、ピッチによる違いはあるが通常の紡糸法で紡糸する場合、一般に軟化点より60～100℃高い温度が紡糸に適した流動性を示す温度である。従って、320℃より高い軟化点の場合、熱分解重合が起る380℃より高い温度となるため、分解ガスの発生および不融物の生成により紡糸性が阻害されることはいうまでもなく、紡糸したピッチ繊維に気泡や固形異物を含有し欠陥の原因となる。一方230℃以下の低い軟化点の場合、不融化処理工程において低温で長時間処理が必要にな

が一般的である。

本発明者の研究によれば、O成分は、ピッチ構成成分中最も分子の平面構造性が小さく、即ち、総合芳香族環が小さく側鎖の数が多く長さが長いものであり、又分子の巨大さ（平均分子量、最高分子量）の小さい成分で、それ自体単独では積層構造を発現し難く、光学的異方性を示さないが、A成分、その他の重質部分（B成分、C成分）と相溶し溶媒的に作用する性質を有し、高配向性を損わないで、主にピッチの流動性及び溶融性に関与する成分である。

A成分は、O成分とB成分の間の分子の平面構造性と、分子巨大さを有する成分でO成分と同じくそれ自体単独では積層構造を発現し難く、光学的異方性を示さないが、O成分及び重質部分と相溶し、重質部分に対して溶媒的に作用する性質を有し、高配向性を損わないで重質部分と共存して配向性を表わす特性を有するが主にピッチの可塑性及び溶融性に関与する成分である。

るとか複雑で高価な処理が必要となり好ましくない。

本発明でいうピッチ構成成分O成分、A成分、B成分、C成分とは、粉末ピッチを1μmの平均孔径を有する円筒フィルターに入れ、ソックスレー抽出器を用いてn-ヘプタンで20時間熱抽出して得られるn-ヘプタン可溶分をO成分、ひきつづきベンゼンで20時間熱抽出して得られるn-ヘプタン不溶でベンゼン可溶分をA成分、ベンゼン不溶分をキノリンを溶剤として遠心分離法（JIS K-2425）により分離して得られるベンゼン不溶でキノリン可溶分いわゆるβ-レジンをB成分、キノリン不溶分をC成分と呼ぶ。このような構成成分の分別は例えば石油学会誌20巻（1）、第45頁（1977年）に記載の方法により行なうことができる。ある出発原料から作ったピッチ構成成分O成分、A成分、B成分、C成分ではピッチの特性値であるC/H原子比、 f_a 、数平均分子量、最低および最高分子量はいずれもO成分<A成分<C成分の順に大きくなるの

B成分は、A成分とC成分の間の分子の平面構造性と分子の巨大さを有する成分で、それ自体単独では縮合多環芳香族の積層構造の形成や光学的異方性は小さく軟化点も400℃以上にあるので、それ自体単独では高温に加熱しても溶融しないで炭化するが、O成分、A成分と相溶することにより、溶融性をもちそれがさらにC成分に対して溶媒的に作用する性質を有しC成分と共存して主にピッチの高配向性に関与する成分である。

C成分は、ピッチ構成成分中最も大きい分子平面構造性と分子量の巨大さを有する成分で、光学的異方性ピッチの骨格となる縮合多環芳香族の積層構造を形成し光学的異方性を発現し易いが、B成分と同じく軟化点が400℃以上にあるのでそれ自体単独では高温で加熱しても溶融しないで炭化するが、O成分、A成分、B成分と相溶することにより溶融性可塑性をもち、ピッチの高配向性に関与する成分である。

このように光学的異方性ピッチは、他の成分と相溶し主にピッチの配向性に関与する成分と他の

成分に対して溶解的に作用し、配向性を損わずに主にピッチの溶解性に関与する成分から成り立っており、いずれの成分も重要であり、とりわけ高性能炭素繊維製造用の高配向性で均質な低い軟化点を有する光学的異方性ピッチにおいては、構成成分の構造特性とそのような特性を有する構成成分の含有量のバランスが重要である。すなわち、あまりにもB成分とC成分が多量に含有され相対的にA成分とO成分の含有が少ないピッチは確かに分子配向性が発現し、全体が光学的異方性となつても、軟化点が高く紡糸が困難となり、極端な場合は全く溶解しない。他方、O成分、A成分を多く、相対的にC成分、B成分を少なくすると、軟化点が低くなり、350℃付近で紡糸のために十分な液体流動性を得ることは容易であるが、分子配向性の優れたピッチ部分、すなわち光学的異方性ピッチ部分と、分子配向性の小さい等方性ピッチ部分とが二相に分かれた不均質なピッチとなりこれも前述の如く紡糸が困難である。

このように、従来から光学的異方性ピッチの主

量、分子量分布、 f_a 、C/H原子比が最も適切な指標となる。

まず、ピッチの分子配向性すなわち光学的異方性の発現傾向は、ピッチ構成成分の分子の平面構造性および、ある温度での液体流動性と相関がある。すなわちピッチ分子の平面構造部分である縮合多環芳香族構造がより発達し、分子量が適度の大きさであるとき、平面状分子が相互に積層会合しやすく、同時に溶解状態で分子の再配列が十分よく行なわれ、光学的異方性ピッチが得られる。

ここで、ピッチ分子の平面構造性は、多環芳香族の縮合環の大きさ、ナフテン環含有の数、側鎖の数と長さにより決まるから、分子の平面構造性は、C/H原子比、および、芳香族構造分率、 f_a （芳香族構造に属する炭素原子の全炭素原子に対する比率）でほぼ表わすことができる。すなわち縮合多環芳香族構造部分が大きいほど、またその中のナフテン環構造が少ないほど、また側鎖の数と長さが小さいほど、ピッチ分子の平面構造性は良く、また一般にその傾向に従つてC/H原子

比構成成分として認められていたC成分の他に、B成分、特に従来ほとんど認識されていなかったO成分とA成分の存在が、高性能炭素繊維用ピッチの構成成分としては重要である。

また、みかけに構成成分の比率が同じであつてもそれぞれの成分の構造特性によつてピッチの特性が影響されることは、いうまでもなく、例えばあまりにも分子量の大きい、または分子平面構造性の劣るB成分やC成分を含有する場合は、極めて軟化点の高いピッチとなるし、他方、あまりにも分子量の小さいO成分を含有するときは、ピッチの軟化点は低くなつても、全体の均質性が失われる。

次に、高性能炭素繊維製造用ピッチの分子配向性、均質性または相溶性および軟化点とピッチの構成成分の特性値との関係を詳しく説明する。いうまでもなく、ピッチの如き複雑な混合物については厳密には個々の構成成分分子の構造は、検出も考察もできないので構造特性については前述のように分別した構成成分それぞれの平均的分子

比は大きく、 f_a も大きくなる。分子の平面構造性を大きくする観点だけからいえば分子量は十分に大きくてもよい。またピッチのある温度での液体流動性は、分子間の相互運動の自由さによつて決まると考えられるから、それは、ピッチ分子の巨大量すなわち数平均分子量と分子量分布（特に最高分子量の大きさ）と、分子の平面構造性を指標として判断することができる。すなわち数平均分子量が小さく、最高分子量も十分小さく、分子の平面構造性、従つてC/H原子比や f_a が適度に大きいことが、ピッチの液体流動性が大きいために必要である。

次に光学的異方性ピッチの均質性は、ピッチ構成成分の相溶性ともいえるが、それは、ピッチ構成成分分子の化学構造の類似性および、ある温度での液体流動性と相関があると推定される。すなわちピッチ構成成分分子が相互に化学構造形態および分子量分布の点であまりかけ離れたものでないとき相互に親和性、溶解性があり、それぞれがある温度で十分な液体流動性を有するとき、相互

に流動混溶して熱力学的に安定的に均質なビッチとなる。従つて、光学的異方性ビッチの均質性は、構成成分それぞれのC/H原子比、 f_a が十分大きく極度に小さい分子量のものを含まず、数平均分子量、最高分子量が十分小さく、かつ、それらが相互にあまりかけ離れていないことによつて実現されることが考えられる。

次に光学的異方性ビッチの軟化点はビッチが固体から液体の間を転移する温度を意味することから、これは、前述のある温度のビッチの液体流動性と良い相関がある。従つて、光学的異方性ビッチの軟化点は、構成成分それぞれのC/H原子比、 f_a が適度に大きく、平均分子量が十分小さく、特に最高分子量が小さいことによつて低くなるものである。

以上を総合すると、分子配向性の優れた、均質な、低軟化点の、光学的異方性ビッチを得るためには、C/H原子比と f_a が十分大きく、かつ、それらが構成成分間で類似していて、平均分子量は平面分子の配向性を発現するよう十分に大きい

が、低軟化点のためには、それがあまり大きすぎないこと、特に最高分子量があまり大きなものを含まないこと、また、ビッチの均質性の観点から、極度に低分子量の成分を含まないことも要件であることが理解されよう。このようなビッチは、大量安価に入手できる石油や石炭工業から産出される重質油やタール物質を出発原料にする場合は、出発原料の分子構造が多様であり、分子量分布も広いために完全に、理想的に化学構造と分子量の分布を狭く制御することはできないが、本発明者等の研究によれば完全に理想的に狭い化学構造と分子量の制御をせずとも、ビッチの構成成分それぞれの化学構造特性と分子量が、ある好ましい範囲内に存在し、かつそのような構成成分がある好ましい範囲内の構成比率でバランスよく含有されてビッチを構成するとき、十分満足される分子配向性、均質性、および軟化点の光学的異方性ビッチが得られることが分つた。

次に、このようなビッチ構成成分の化学構造特性と分子量の好ましい範囲、及び構成成分の構成

比率の好ましい範囲について特に、B成分及びC成分について詳しく具体的に説明する。

まずO成分は、まだ分子量もあまり大きくはなく、芳香族構造も、他の成分ほど十分に発達していない。一般にC/H原子比が1.6以下、 f_a が0.95以下、数平均分子量が1,000以下の油状物質であるが、光学的異方性ビッチの中に含有されて、その分子配向性を損わず、全成分に対して溶媒ないしは可塑剤的役割をする重要な成分である。

A成分は、構造特性および分子量としては、一般にO成分とB成分の中間に位置するものであり、O成分よりもやゝ分子配向性への寄与が大きいと推定され、かつO成分と共に相溶して、B成分、C成分に対する溶剤又は可塑剤的な役割をすると考えられ、これも、低軟化点の均質な光学的異方性ビッチの形成に不可欠な構成成分である。

B成分は、構造特性値および分子量が一般にA成分とC成分の中間に位置するものであり、O成

分、A成分に比べれば縮合多環芳香族の平面構造がかなり発達し、その積層会合によつて分子配向を作りやすい成分であり、C成分と相溶して、光学的異方性、すなわち分子配向の骨格を形成する成分であり、また同時にO成分、A成分とも相溶して、可塑剤的作用も果たしこのB成分がさらに重縮合が進むとC成分に変化すると推定されている。B成分の特性として好ましいものは、C/H原子比が1.5~1.9、 f_a が0.80~0.95で、後述の水素添加反応処理によつて、クロロホルムに100%可溶化し推定数平均分子量が800~2,000、推定最高分子量が、10,000以下であり、また、B成分の構成比率として好ましい範囲は主としてC成分の含有率とのかね合いで決まり、ビッチ全体の5~40重量%である。すなわち、この成分においてC/H原子比または、 f_a が上述の範囲より小さい場合、あるいはこの成分の構成比率が上述範囲より小さい場合は、ビッチの分子配向性が不十分となつて均質な光学的異方性ビッチとはならないことが多く、

この場合、共存するC成分の構成比率が十分に大きいときは、光学的異方性の均質ビッチとなるが、軟化点が高い。また、推定数平均分子量、または推定最高分子量が上述の範囲より大きい場合、または、B成分の構成比率が上述の範囲より大きい場合は、均質な光学的異方性ビッチとなるとしても、軟化点が高くなりすぎて、紡糸が困難であり、これは本発明の目的とするビッチではない。

C成分は、ビッチ構成成分中で最も分子平面構造性が発達し、分子量の大きい成分であり、容易にその平面分子が積層状に会合し、光学的異方性を発現するので、ビッチ中であつて、他の成分と相溶して、光学的異方性を示す構造の骨格になる役割を果たすものである。C成分の特性として好ましいものはC/H原子比が1.8以上で、f aが0.85以上であり、後述の水素添加反応処理によつてクロロホルムに実質的に全て可溶化され、推定数平均分子量が1,500~3,000で、推定最高分子量が30,000以下であり、また

が多い。

本明細書でいうf a（芳香族構造炭素分率；芳香族構造に属する炭素原子の数の全炭素原子の数に対する比率）は、ビッチ成分試料の炭素と水素の含有率分析値と、赤外線吸収分光分析により加藤らの方法（燃料協会誌 55 244, (1976)）に従つて、次式によつて計算されたものを用いる。

$$f a = 1 - \frac{H/C}{2 \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{D_{3030}}{D_{2920}}\right)}$$

H/C：水素と炭素の原子数比

D_{3030} / D_{2920} ：3030 cm^{-1} の吸光度と2920 cm^{-1} の吸光度の比

また本明細書でいう、数平均分子量は、クロロホルムを溶媒として一般的な手法である蒸気圧平衡法を用いて測定する。また分子量分布は、ビッチ試料を、クロロホルムを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで10ヶの分子量区分に分取し、分取したそれぞれの区分の数平均分子量を、前述の蒸気圧平衡法で測定し、各区分の

C成分の構成比率として好ましい範囲は、主としてB成分とのかね合ひでビッチ全体の25~65重量%である。すなわち、C成分のC/H原子比、あるいはf aが上述の範囲よりも小さい場合、または、構成比率が上述の範囲より小さい場合は、ビッチ全体の分子配向性が不十分となつて、等方性部分をかなり含む不均質ビッチとなるか、他の成分とのバランスによつては軟化点が高いものとなる。また、後述の水素添加反応によつてもクロロホルムに完全には可溶化されないようなC成分もあるが、このようなものは、分子量の推定が不可能なほど非常に高分子量の縮合多環芳香族化合物を含むか、又はカーボン等の不融物を含むので不適当である。さらにこの水素添加反応を加えてクロロホルムに可溶化した後、測定したC成分の推定数平均分子量または最高分子量が上述の範囲より大きいような場合と、C成分の構成比率が上述の範囲を超える場合は、ビッチ全体が光学的異方性となるとしても軟化点が高く、従つて高い紡糸温度を要するか、紡糸が不可能なこと

溶出容量と数平均分子量の関係で、このゲルパーミエーションクロマトグラフィーの検量線を作成し、これを用いて、各ビッチの各構成成分の分子量分布を測定した。この場合、溶出液の屈折率の変化がその重量濃度の変化にほぼ比例する。

B成分とC成分はクロロホルム不溶分を含むので、そのままでは上述の分子量測定が不可能であるが、これらも炭素・炭素結合を破壊しないで、芳香族構造の一部に水素を付加するような温和な水素添加反応を加えると分子の炭素骨格はほとんど変化せず、ベンゼンやクロロホルムなどに溶解する分子構造となることが知られている。又、B成分とC成分は、予め金属リチウムとエチレンジアミンを用いる温和な水素反応によつて、クロロホルム可溶化処理を行ない（この方法は、文献：Fuel 41 67~69 (1962)）に従つた）その後、上述の分子量測定方法を用いて数平均分子量、最高分子量、最低分子量を求める。

上述の如き炭素質ビッチは、本発明に係る光学的異方性炭素質ビッチの製造方法により極めて好

適に製造される。すなわち、本発明に従えば、重質炭化水素油、タールまたはピッチを出発原料として、その熱分解重合により、部分的に光学的異方性相を生成せしめた後、光学的異方性相をそれ以上分子量を増大させることの少ない温度で沈積せしめて分離し、光学的異方性相が濃縮されたピッチを得て、その後これを短時間熱処理して光学的異方性相を90%以上含有するピッチを製造することができる。

すなわち、出発原料として、いわゆる重質炭化水素油、タール、又はピッチを使用し、これを約380℃以上の温度、好ましくは400℃～440℃で熱分解重合反応に供し、重合合物中の光学的異方性相が、20～80%、好ましくは30～60%生成したとき、当該重合物を、約400℃以下、好ましくは380℃～380℃に保持しつつ5分間～1時間程度静置し、又は極めてゆっくり攪拌しつつ下層に密度の大きい光学的異方性相ピッチ部分を濃度高く沈積せしめ、しかる後、光学的異方性相の濃度の大きい下層を光学的異方

性相の濃度の小さい上層とおよそ分離して抜き出し、分離された下層の光学的異方性相含有率が70～90%であるピッチを、次に約380℃以上、好ましくは390℃～440℃でさらに短時間熱処理し、光学的異方性相含有率が90%以上の所望のピッチとすることができる。

また、本発明にて製造された光学的異方性ピッチは、上述の如きピッチ構成成分が、各々特定の特性値を有し、かつ、当該構成成分が各々特定の割合で含有することができるが、もし製造されたピッチの構成成分の組成および特性値が、一連の工程の後、上記範囲内に含まれない場合には、別途の製法又は工程条件で製造した所望の構成成分の組成と特性値を有するピッチを複数種、所望の割合で混合することによつて、上記範囲内のピッチ組成および特性値を満し所望の物性を有する光学的異方性ピッチを製造することができる。

次に、本発明に従った製造法により得られた光学的異方性相含有率90%以上の光学的異方性ピッチを溶融紡糸して得られたピッチ繊維および紡

糸方法について説明する。紡糸方法は、従来、使用されている方法を採用することができ、例えば、下方に直径0.1mm～0.5mmの紡糸口金を有する、金属製紡糸容器にピッチを張り込み、不活性ガス雰囲気下で、280～370℃の間の一定温度にピッチを保持して溶融状態に保つて、不活性ガスの圧力を数100mmHgに上げると、口金より溶融ピッチが押出され流下するので、その流下部の温度、雰囲気を調節しつつ、流下したピッチ繊維を高速で回転するポビンに巻取るかまたは、集束させて、気流で引取りつつ下方の集束槽の中へ集束する。この際、紡糸容器へのピッチの供給を、予め溶融したピッチを、ギアポンプなどで加圧供給すると連続的に紡糸することが可能である。さらに上述の方法で、口金の近傍で、一定に温度調節された高速で下降するガスでピッチ繊維を送流しつつ引取り、下方のベルトコンベア上に長繊維又は短繊維、あるいは相互に交絡したマット状のピッチ繊維不織布を作る方法も用いうる。また、周壁に紡糸口金を有する円筒状

の紡糸容器を高速で回転させ、これに溶融ピッチを連続的に供給し、円筒紡糸器の円壁より遠心力で押し出され、回転の作用で送流されるピッチ繊維を集束するような紡糸方法も用いられる。いずれの方法においても、本発明のピッチを用いるときは溶融状態であり紡糸をするのに好適な温度（紡糸機中での最高温度）が、280～370℃の範囲と、従来よりも低いことが特徴であり、従つて紡糸工程での熱分解や熱重合が極めて少なく、その結果紡糸後のピッチ繊維は、紡糸前のピッチ組成物とほとんど同じ組成物であることが特徴である。

すなわち、このようにして得られた炭素質ピッチ繊維は、その繊維軸方向の断面を研削して偏光顕微鏡で観察すると、全面が光学的異方性であり、しかも、繊維軸方向へ配向していることおよび繊維軸と直角方向の断面をみると、ほとんど等方性ないしは、極めて微細な異方性部分がモザイク状にランダムに集合していることが認められる。この現象は、恐らくは、本発明に従つて製造

したビッチが特にO成分、A成分という流動性の大きな成分をバランスよく含有されている場合には紡糸過程で繊維軸方向にはよく分子配向し、繊維軸に直角方向には比較的自由に柔軟に分子配向しうることが起因していると思われる。また、当該ビッチ繊維を粉碎し、有機溶剤を使用してO成分、A成分、B成分およびC成分に分別して分析すると、紡糸前のビッチの組成および特性とほぼ同一の値が得られる。

従来光学異方性ビッチの場合、少なくとも紡糸機中のある部分で380～430℃といった高温で溶融状態を保ち紡糸を行なうことが実態であり、この場合熱分解や熱重合が顕著に起こることから紡糸後のビッチ繊維の組成構造は、紡糸前のビッチより炭化の進んだものとなることが多い。

このように、本発明の製造法に従って製造され、且つ特に本発明の製造法にて製造されたビッチが特定の構成成分と組成を有している場合には、斯るビッチから製造されたビッチ繊維は、紡糸前のビッチと物質組成としてはほとんど変らな

造した炭素繊維の強度が大きくなること、③発明の炭素質ビッチは、実質上、ほとんど全体が分子配向性の優れた液晶状であるから、これを紡糸して通常の方法で不融化处理及び炭化处理を行ない製造した炭素繊維は繊維軸方向の黒鉛構造の配向性がよく発達し、弾性率が大きいこと、および④製造した炭素繊維は、繊維軸に直角方向の断面の構造が、緻密で、かつファイブリルの断面方向の方向が小さく、同心円状とか放射状にならないために繊維軸方向に割れ目のないものとなること等の予期する以上の効果を奏するものである。

実施例1

石油の接触分解で副生するタール状物質を常圧に換算して450℃まで減圧蒸留して得た炭素含有率90.0wt%、水素含有率7.8wt%、比重1.07、キノリン不溶分0%のタールを出発原料とした。原料1,000gを内容積1,45ℓのステンレス製反応装置に充填し、窒素ガス気流下で十分攪拌しながら415℃に保つて2.5時間熱分解重合反応に供し、残留ビッチ

いので、もし紡糸工程で何らかの故障があつてビッチ繊維として品質管理限界以下のものが製造された場合、これを再溶融して用いることができるという利点がある。

本発明に従って製造された光学異方性ビッチは、光学異方性相を90～100%含有する実質上均質なビッチであるにも拘らず、極めて低い軟化点(320℃以下)を有するから、十分に低い溶融紡糸温度(380℃以下、ふつう実施態様としては300～360℃)で紡糸することができる。従つて、次の利点を得られる。すなわち、①熱分解重合の顕著な温度より十分低い温度で紡糸することができ、また、均質なビッチであるから、ビッチの紡糸性(糸切れ、糸の細さ、糸径の均一さ)が良好であり、紡糸工程の生産性が向上する。さらに、紡糸中のビッチの変質が生じないため、製品炭素繊維の品質が安定であること、②紡糸中の分解ガスの発生および不融物の発生が極めて少ないから、紡糸されたビッチ繊維の欠陥(気泡または固形異物粒子の含有)が少なく、製

として軟化点187℃、比重1.32、キノリン不溶分7.9wt%で、偏光顕微鏡で観察すると光学等方性の母相中に直径が100μm以下の真球状の光学異方性球体を約40%含むビッチが、原料に対して17.0wt%の収率で得られた。次にこのビッチ100.0gを約300mlの円筒型ガラス製容器にとり、窒素雰囲気下360℃で30分間、攪拌せずに保持し、次にこれを放冷し、ガラス製容器を破壊してビッチをとり出した。このビッチは肉眼でも上層と下層が分離していることが、その光沢のちがいで認められ、上層のビッチ塊と下層のビッチ塊をはく離して分別することができ、下層ビッチは約32g得られた。偏光顕微鏡で観察すると上層ビッチは直径が50μm以下の光学異方性球体を約15%含む大部分が光学等方性のビッチであり、下層ビッチは、50μm程度の直径の光学等方性の球体を約20%含む大部分が光学異方性のビッチ、すなわち約80%の光学異方性相の含有率を示すビッチであつた。次にこの下層ビッチを

50 ml のガラス製容器に入れ攪拌しつつ400℃で30分間熱処理して約30 gr. のピッチを得た。このピッチの軟化点を測定すると、257℃でありその光学的異方性相の含有率は約95%以上であつた。次にこのピッチのn-ヘプタン可溶化（O成分）およびn-ヘプタン不溶でベンゼン可溶の成分（A成分）を定量すると、O成分が10.1 wt%、A成分が29.6 wt%も含有されることが認められた。該ピッチの残余はベンゼン不溶成分であつた。

次に、このピッチを、直径0.5 mmのノズルを有する紡糸器に充填し、340℃で熔融し、100 mm Hgの真空圧で押出し、高速で回転するポビンに巻取つて紡糸したところ500 m/分の引取り速度でほとんど糸切れなく、繊維径8~12 μmのピッチ繊維が得られた。このピッチ繊維の一部を、酸素雰囲気中230℃で1時間保持し、次に酸素ガス中で30℃/分の昇温速度で1,500℃迄加熱して、すぐ放冷し、炭素繊維を得たところこの炭素繊維の引張り強度は約3 G

と380℃以下の温度では非常に紡糸が困難であり、390~410℃で一応紡糸が可能であつたが、紡糸口付近から白煙を生じやすく、また300 m/secの引取り速度でも1分間に1回以上の糸切れを生じ、また繊維径は15~18 μmとなつた。ここで得られたピッチ繊維の一部を実施例1と同じ方法を用いて、不融化、次いで炭化し、炭素繊維としてその引張り強度、引張り弾性率を測定したところ前者は約1.2 GPa、後者は約2×10² GPaであつた。このピッチのn-ヘプタン可溶成分（O成分）、およびn-ヘプタン不溶かつベンゼン可溶の成分（A成分）を定量するとO成分が1.3 wt%、A成分が14.2 wt%であつた。

実施例 2

石油の接触分解で副生するタール状物質を常圧に換算して450℃まで減圧蒸留して得た炭素含有率89.4 wt%、水素含有率8.9 wt%、比重1.08、キノリン不溶分0%のタールを出発原料とした。原料1,000 gr. を内容積

Pa、引張り弾性率は約2.2×10² GPaを示した。

また、ピッチ繊維の残部より1 gr. をとり、n-ヘプタン可溶成分（O成分）とn-ヘプタン不溶かつベンゼン可溶の成分（A成分）を定量したところ、O成分は8.9 wt%、A成分は29.8 wt%であつた。

比較例 1

実施例1と同じタールを出発原料として、その1,000 gr. を内容積1.45 l のステンレス製反応装置に盛り込み、酸素ガス気流下で十分攪拌しながら415℃に保つて5時間、熱分解重合反応に供し、残留ピッチとして軟化点312℃、比重1.36、キノリン不溶分60%のピッチを110 gr. 得た。このピッチを偏光顕微鏡で観察すると直径が約50 μm以下の光学的等方性の球体をところどころに含む、ほとんど全体が光学的異方性のピッチ、すなわち光学的異方性相が約95%以上のピッチであつた。

このピッチを実施例1と同じ紡糸器で紡糸する

1.45 l のステンレス製反応装置に盛り込み、酸素ガス気流下で、十分攪拌しながら、440℃に保つて1時間熱分解重合反応に供し、残留ピッチとして、軟化点220℃、比重1.33、キノリン不溶分（C成分）14 wt%で、偏光顕微鏡で観察すると、光学的等方性の母相中に、直径が200 μm以下の真球状の光学的異方性球体を約60%含むピッチが、原料に対して22 wt%の収率で得られた。次にこのピッチを下部に抜き出し用バルブを備えた内径4 cm、長さ70 cmの円筒形容器にとり、酸素雰囲気下で毎分15回転で攪拌しつつ、380℃で30分間保持した後、真空加圧下100 mm Hgで容器の下部バルブを開き、や、粘稠な下層のピッチを、静かに流下させ、酸素ガスを流通してある容器に捕集した。このようにして流下するピッチの粘度が顕著に低下するまで抜き取つたピッチを下層ピッチと呼びその収率は攪込量に対し約38 wt%であつた。さらに容器に残つた上層のピッチを流下させ別に捕集したピッチを上層ピッチと呼びその収率は、攪

達量に対して約61wt%であつた。上層ピッチは主として直径が20 μ 以下の真球状の光学的異方性相小球体を約20%含む大部分は光学的等方性相のピッチであり、軟化点195℃、比重1.31、C成分約4wt%、B成分約38wt%、A成分約36wt%、O成分約22wt%のピッチであつた。一方下層ピッチは、等方性相を15~20%包含する大部分は大きな流れ模様をもつた光学的異方性相から成り、その軟化点は252℃、比重1.35、C成分約21wt%、B成分約37wt%、A成分約33wt%、O成分約9wt%のピッチであつた。次にこの下層ピッチをさらに250mlの反応容器中で窒素雰囲気下で十分攪拌しつつ390℃で約30分間熱処理して得られたピッチを試料2、約50分間熱処理して得られたピッチを試料1とすると、試料1は偏光顕微鏡の観察によつて、全て光学的異方性相であり、約260℃の軟化点、試料2はまた約5%の光学的等方性相を微小球状に包含する大部分が光学等方性相のピッチで、軟化点は257℃であ

つた。次にこれら試料1と2を溶剤分離分析によつてO成分、A成分、B成分、C成分に分離しその組成比と、各成分のC/H原子比、fa、数平均分子量最低、および最高分子量を測定した。その結果を第1表に示した。

また試料1および2のピッチを、直径0.5mmのノズルを有する紡糸器に充填し、350℃近傍の温度で溶融し、200mmHg以下の真空圧で押出し、高速で回転するポビンに巻取つて紡糸したところいずれのピッチも500m/分の高速で、糸切れも少なく繊維径の5~10 μ mのピッチ繊維を長時間にわたつて紡糸することができた。その結果を第2表に示した。

比較例2

実施例2と同じタールを出発原料とした。原料1.000grを内容積1.45lの熱処理装置に張り込み、窒素ガス気流下で十分攪拌しながら430℃で1.5時間熱処理し、軟化点217℃、比重1.33、キノリン不溶分(C成分)13wt%で、偏光顕微鏡で観察すると、光学的等

方性の母相中に直径が200 μ 以下の真球状の光学的異方性小球体を約60%含むピッチが原料に対し19.6wt%の収率で得られた。これを、試料3とする。

次に、この試料を実施例2と同様の操作で溶剤分離し各成分の含有量および特性値を求め、その結果を第1表に示した。さらに、この試料を実施例2と同様に紡糸したところ、500m/分では紡糸不可能であり、300m/分でも糸切れ頻度が多く、また、繊維太さの細いピッチ繊維は得られなかつた。結果を第2表に示した。

第1表 光学的異方性ピッチおよび構成成分の特性

ピッチ 試料	ピッチ全体の性状		ピッチ構成成分の性状						
	軟化点 (℃)	光学的異方性相 含有量(%)	構成成分	含有量 (wt%)	C/H 原子比	f a	数平均分子量 (VPO)	最低分子量 (GPC)	最高分子量 (GPC)
試料 1 (本発明)	260	100	O 成分	6	1.38	0.84	415	175	—
			A "	24	1.47	0.86	515	—	2040
			B "	27	1.71	0.87	1130	—	7200
			C "	43	1.90	0.92	1850	—	19000
試料 2 (本発明)	257	95	O 成分	9	1.37	0.83	412	185	—
			A "	25	1.47	0.86	505	—	1970
			B "	24	1.71	0.87	1130	—	7200
			C "	42	1.90	0.91	1880	—	18500
試料 3 (比較)	217	80	O 成分	7	1.35	0.83	388	185	—
			A "	44	1.46	0.86	470	—	1730
			B "	38	1.70	0.87	1060	—	6800
			C "	13	1.89	0.90	1810	—	15500

第2表 光学的異方性ピッチの紡糸特性

ピッチ 試料	紡糸前の ピッチの性状		紡糸条件			糸切れ頻度 (回/10分)	繊維の 太さ 平均値 (μ)	紡糸後の ピッチの性状	
	軟化点 (℃)	C 成分 (Wt%)	温度 (℃)	速度 (m/分)	紡糸時間 (分)			軟化点 (℃)	C 成分 (Wt%)
試料 1 (本発明)	260	43	350	500	10	1 以下	7.6	—	—
					80	"	8.7	—	—
					180	"	8.8	263	44
試料 2 (本発明)	257	42	345	500	10	1 以下	8.8	—	—
					60	"	8.8	—	—
					120	"	10.5	262	45
試料 3 (比較)	217	13	343	300	10	20 以上	15.3	—	—
					80	"	17.1	227	17

手 続 補 正 書 (方式)

昭和62年2月26日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

事件の表示
昭和61年特許願第203967号

発明の名称
光学的異方性炭素質ピッチの製造法

補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目一番一号
名 称 東亜燃料工業株式会社

代理人
住 所 郵便番号 105
東京都港区新橋5丁目14番2号
鈴工ビル (電話 459-8309)

氏 名 (7563) 弁理士 倉 橋 暎

補正命令の日付
昭和62年1月27日(発送日)

補正の対象
明細書(3頁~51頁)

補正の内容
別紙の通り
「願書に最初に添付した明細書(3頁~51頁)の添付(内
容に変更なし)」

方式
特 許

